

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-35393

(43) 公開日 平成11年(1999) 2 月 9 日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 3 0 B 29/30

C 3 0 B 29/30

B

G 0 2 B 1/02

G 0 2 B 1/02

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平9-280466

(22) 出願日 平成 9 年(1997)10月14日

(31) 優先権主張番号 特願平9-128869

(32) 優先日 平 9 (1997) 5 月19日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000003083

日立金属株式会社

東京都千代田区丸の内 2 丁目 1 番 2 号

(71) 出願人 591030983

科学技術庁無機材質研究所長

茨城県つくば市並木 1 丁目 1 番地

(72) 発明者 佐藤 正純

埼玉県熊谷市三ヶ尻5200番地日立金属株式
会社磁性材料研究所

(72) 発明者 牧尾 諭

埼玉県熊谷市三ヶ尻5200番地日立金属株式
会社磁性材料研究所

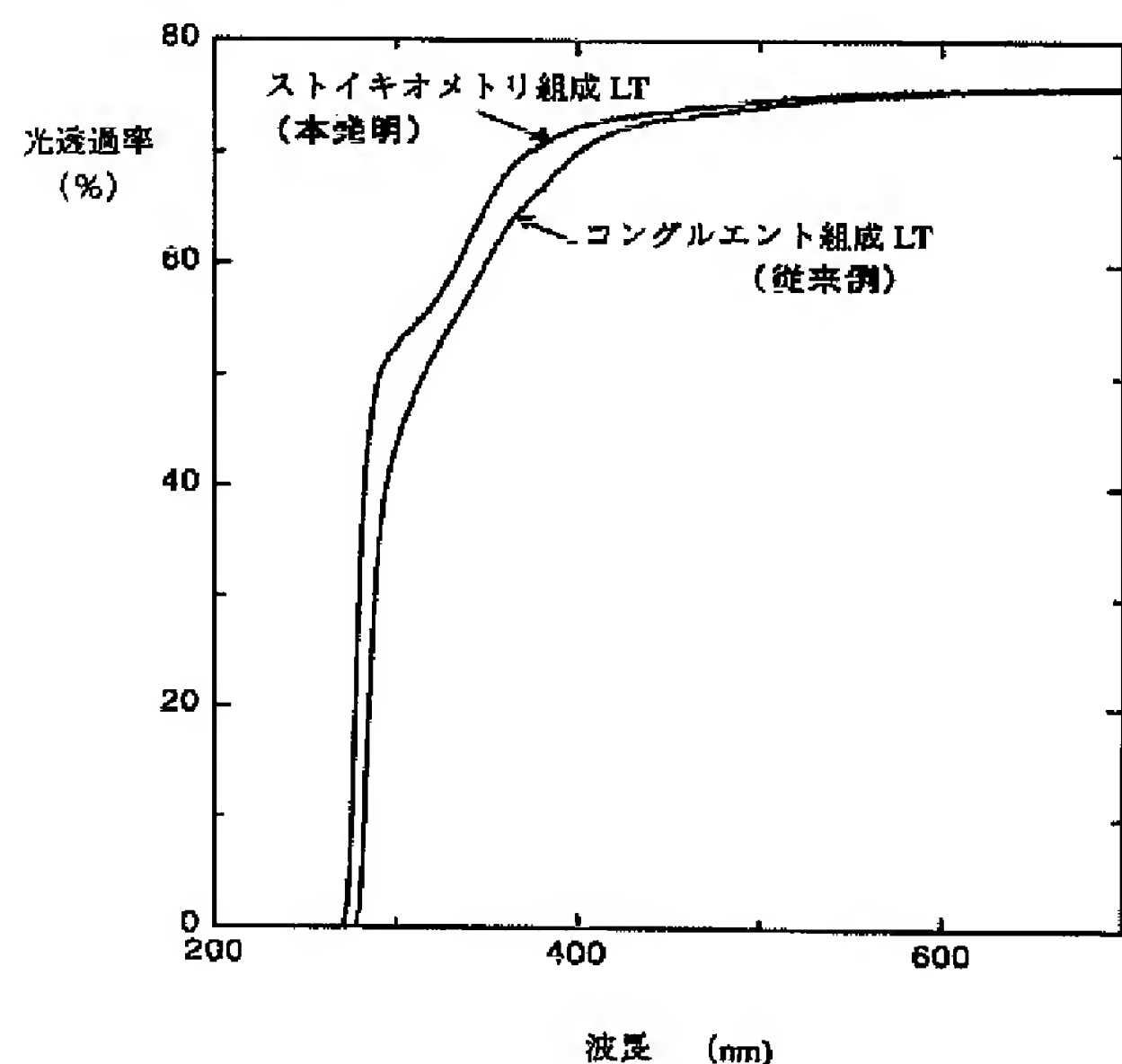
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ストイキオメトリ組成タンタル酸リチウム単結晶、その製造方法及び光素子

(57) 【要約】

【課題】 波長400nm以下の紫外光域まで光透過特性に優れ、かつ紫外から可視光領域でフォトリフレクティブ特性に優れたタンタル酸リチウム単結晶、およびそれを用いた光素子を提供する。

【解決手段】 基礎吸収端が280nmより小さく紫外光域まで透明で、紫外および可視光領域でフォトリフレクティブ効果の大きいストイキオメトリ組成タンタル酸リチウム単結晶、その製造方法およびそれを用いた光素子。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 基礎吸収端が280nmより小さく紫外光域まで透明で、かつ添加物を加えないで紫外光レーザーに対してフォトリフラクティブ効果を強めたものであって、 $\text{Li}_2\text{O}/(\text{Ta}_2\text{O}_5 + \text{Li}_2\text{O})$ のモル分率が0.495～0.50であることを特徴とするストイキオメトリ組成タンタル酸リチウム単結晶。

【請求項2】 鉄またはロジウム等の遷移金属を添加して紫外光から可視光域でフォトリフラクティブ効果を増大させたものであって、 $\text{Li}_2\text{O}/(\text{Ta}_2\text{O}_5 + \text{Li}_2\text{O})$ のモル分率が0.495～0.50であることを特徴とする請求項1に記載のストイキオメトリ組成タンタル酸リチウム単結晶。

【請求項3】 タンタル酸リチウム単結晶を製造する工程において、 $\text{Li}_2\text{O}/(\text{Ta}_2\text{O}_5 + \text{Li}_2\text{O})=0.40\sim0.60$ に対してカリウム等の溶媒を添加した融液組成、或いは $\text{Li}_2\text{O}/(\text{Ta}_2\text{O}_5 + \text{Li}_2\text{O})=0.56\sim0.60$ に対してカリウム等の溶媒を添加しない融液組成から、光学的均質性に優れると共に $\text{Li}_2\text{O}/(\text{Ta}_2\text{O}_5 + \text{Li}_2\text{O})$ のモル分率が0.495～0.50のストイキオメトリ組成の結晶を1600℃以下の温度で育成することを特徴とするストイキオメトリ組成タンタル酸リチウム単結晶の製造方法。

【請求項4】 レーザー光を用いて単結晶内にホログラム回折格子を書き込み記憶し光回折により読み出す装置において、光学素子として請求項1或いは2のいずれかに記載のストイキオメトリ組成タンタル酸リチウム単結晶を用いたことを特徴とする光回折用光学素子。

【請求項5】 紫外から可視域のレーザー光の位相歪を補償するために、請求項1或いは2のいずれかに記載のストイキオメトリ組成タンタル酸リチウム単結晶を用いたことを特徴とする位相共役鏡用光学素子。

【請求項6】 レーザー光源からの出射光を基本波として非線形光学結晶への通過により第二高調波を発生するSHG用光学素子において、請求項1或いは2のいずれかに記載の基礎吸収端が280nmより短く紫外から可視光域での光透過特性を有するストイキオメトリ組成タンタル酸リチウム単結晶を用いたことを特徴とするSHG用光学素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、レーザー光を利用した光計測制御、光情報処理、光加工技術、光フィルタ等々の分野で利用するタンタル酸リチウム(LiTaO_3) (以下LTと略記する)単結晶に関するものである。より詳しくは、紫外光域まで透過性が高くかつ優れたフォトリフラクティブ効果による光回折機能を持つことを特徴とするLT単結晶、その製造方法およびLT単結晶を用いた回折効率がよく応答速度に優れた三次元ホログラム光記録や位相共役鏡、及び紫外光域まで発生可能な高効率SHG用光学素子に関するものである。

【0002】

【従来の技術】LT単結晶は融点約1650℃、キュリー温度約600℃の強誘電体結晶で、通常、若干の酸素を含む還元雰囲気中でイリジウムるつぼ内で溶かした融液からチョクラルスキー法により育成されている。LT単結晶の詳細な相図は報告されていないが、LN単結晶と同様にストイキオメトリ組成(化学量論組成)とコングルエント組成(一致溶融組成)は一致しないことは良く知られている。コングルエント組成のみが融液組成と結晶組成とが一致し、結晶全体にわたって均一組成の結晶を育成することが出来る組成であるため、現在、各種用途に製造、使用されている結晶は全てコングルエント組成の結晶である。特に、工業的な面から安価で大口径のLT結晶を供給するためには、精密に管理されたコングルエント組成融液から育成することが重要であるため、LT単結晶のコングルエント組成は結晶育成の全行程に応じて $\text{Li}_2\text{O}/(\text{Ta}_2\text{O}_5 + \text{Li}_2\text{O})=48.30\sim48.53$ の間で精密に決められている。(例えば宮沢信太郎 著 光学結晶、培風館 261～275ページに詳細な解説がされている。)育成されたコングルエントLT単結晶は多分域状態であるため、育成後、結晶をキュリー温度以上に保ち電界印加徐冷法により単一分域化処理を施す。この後、結晶はウエハ状またはブロック状に加工され表面弾性波素子や光学素子の基板として大量に用いられている。コングルエント組成のLT単結晶は、このように比較的安価で大型の結晶が容易に入手できることに加えて優れた電気機械結合係数をもつことから、現在、ビデオや携帯電話などの周波数フィルタ基板材料として広く実用化されている。

【0003】また、LT単結晶は優れた電気光学効果や非線形光学効果を持ち、高純度の結晶はニオブ酸リチウム単結晶(LiNbO_3) (以下LNと略記する)よりもフォトリフラクティブ現象が起きにくく、強いレーザー光を照射しても安定であることことから、SHG素子や光変調素子など種々の光学素子応用も研究されている。また、LN単結晶と同様に、LT単結晶は鉄などの不純物を添加することで光誘起屈折率変化が増大するフォトリフラクティブ材料としても古くから知られた材料である。フォトリフラクティブ材料としてとしてLT、LN単結晶以外にはニオブ酸カリウム、チタン酸バリウム、ニオブ酸ストロンチウムバリウム、ケイ酸ビスマス、ガリウムヒ素単結晶等が良く知られている。フォトリフラクティブ効果の特徴は、数mW程度の低パワーのレーザー光で大きな非線形屈折率変化が得られること、光吸収が小さいために相互作用長を大きくとれること、可視から近赤外光領域に非共鳴的に感度があること、非局所的屈折率変化であることなど他の非線形光学材料にはないユニークな種々の性質を持つことにある。そこで、これらの特徴を利用した光-光増幅、外部ポンプ光の不要な自己励起型位相共役鏡、画像光演算、多重記録ホログラフデジタルメモリーなどへの応用が研究、開発されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】近年レーザー光技術の進展によりその応用波長範囲も拡大し、特に最近では、紫外光域での種々の光素子が盛んに研究開発されている。紫外から可視光域での非線形光学単結晶を用いた光素子としては、例えば、フォトリフラクティブ効果を利用してレーザーの位相歪を補償することのできる位相共役鏡や、紫外から青色レーザーを発生できるSHG素子などが着目されている。しかしながら、これまで紫外から青色可視光域の短波長域のレーザーの位相共役鏡は実現されておらず、また、青色SHG素子もさらなる短波長化が必要とされているがコンパクトな紫外SHGレーザーは実現されていなかった。

【0005】従来、鉄などの不純物を添加したコングルエント組成のLT結晶はLN単結晶と類似のフォトリフラクティブ特性を示すことが知られていたが、LN単結晶に比べるとフォトリフラクティブ感度が小さく、その応答速度も非常に遅いという問題があった。そこで、不純物を多量に添加することでフォトリフラクティブ感度を向上させていたが、不純物添加量を増やすと材料の光吸収が増加するため使用光に対する透過特性が劣下してしまうため、位相型三次元ホログラム素子等、光学応用には使用出来なかった。また、従来のコングルエント組成LT単結晶は $\text{Li}_2\text{O}/(\text{Ta}_2\text{O}_5 + \text{Li}_2\text{O})$ のモル分率が0.4930～0.4853であるため、数%のLi欠損や酸素欠損などが含まれており、これは通常添加する不純物元素の量より1桁以上大きなものであった。さらに、結晶製造の観点からみても、不純物を多量に添加した場合には、不純物の偏析により濃度が様な結晶育成は難しく、不純物を添加したLN単結晶には光散乱の原因となるマクロな結晶欠陥が多く含まれ光学素子としては十分な品質のものが得られていなかった。

【0006】一方、不純物を添加しないコングルエント組成のLT単結晶は、フォトリフラクティブ感度が極端に低すぎるため、フォトリフラクティブ応用には全く使えないという問題があった。この様にフォトリフラクティブ感度が小さいことを利用して紫外から青色SHG素子用基板としての応用も研究されているが、コングルエント組成のLT単結晶は基礎吸収端が約280nmであり紫外光域での透過特性は必ずしも十分ではなく、この光吸収によりSHG素子応用には難点があった。本発明は、レーザー光を利用した光計測制御、光情報処理、光加工技術、光フィルター等々の分野への応用に際して、紫外光域まで光透過特性に優れかつフォトリフラクティブ効果を制御したLT単結晶、およびこれを用いたホログラム記録装置、位相共役鏡、波長変換素子を提供することを目的としたものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記目的を達成すべく、基礎吸収端が280nm付近とフォトリフラクティブ結晶のなかでは最も短波長域にあるLT単結晶に

着目し、紫外から可視光域で透明で、かつフォトリフラクティブ効果がほとんど観測されない無添加のLT単結晶の特性改善に関して鋭意研究の結果、LT単結晶の結晶育成に際してLT単結晶の結晶組成を制御することにより、遷移金属を添加せずともフォトリフラクティブ効果が高く、しかも光散乱がなく透過特性に非常に優れたLT単結晶が得られることを知見、ここに本発明をなしたものである。すなわち、本発明は、基礎吸収端が280nmより小さく紫外光域まで透明で、不純物を添加せずとも紫外光レーザーに対してフォトリフラクティブ効果による光回折機能を持つことを特徴とする $\text{Li}_2\text{O}/(\text{Ta}_2\text{O}_5 + \text{Li}_2\text{O})$ のモル分率が0.495～0.50のストイキオメトリ組成タンタル酸リチウム単結晶を要旨とするものである。

【0008】また、他の発明は、不純物として鉄またはロジウムの遷移金属を添加したことで紫外から可視光域での光吸収とフォトリフラクティブ効果による光回折機能を増大させたことを特徴とする $\text{Li}_2\text{O}/(\text{Ta}_2\text{O}_5 + \text{Li}_2\text{O})$ のモル分率が0.495～0.50のストイキオメトリ組成タンタル酸リチウム単結晶を要旨とするものである。さらに、他の発明は、タンタル酸リチウム単結晶を製造するに際し、 $\text{Li}_2\text{O}/(\text{Ta}_2\text{O}_5 + \text{Li}_2\text{O})=0.40\sim0.60$ にKを添加した融液組成または、Kを添加せず $\text{Li}_2\text{O}/(\text{Ta}_2\text{O}_5 + \text{Li}_2\text{O})=0.56\sim0.60$ の融液組成から、光学的均質性に優れたストイキオメトリ組成の結晶を1600℃以下の温度で育成することを特徴とする $\text{Li}_2\text{O}/(\text{Ta}_2\text{O}_5 + \text{Li}_2\text{O})$ のモル分率が0.495～0.50のタンタル酸リチウム単結晶の製造方法を要旨とするものである。

【0009】さらに、他の発明は、レーザー光を用いて単結晶内にホログラム回折格子を書き込み光回折させる装置において、ストイキオメトリ組成タンタル酸リチウム単結晶を用いたことを特徴とする光回折装置を要旨とするものである。さらに、他の発明は、紫外から可視域のレーザー光の位相歪を補償する手段として、優れたフォトリフラクティブ特性を有するストイキオメトリ組成タンタル酸リチウム単結晶を用いたことを特徴とする位相共役鏡レーザー装置を要旨とするものである。さらに、他の発明は、レーザー光源からの出射光を基本波として非線形光学結晶への通過により第二高調波を発生するSHG素子において、前記非線形光学単結晶として従来の紫外光域での透過率が十分ではないコングルエント組成ではなく、基礎吸収端が280nmより短く紫外から可視光域での光透過特性に優れたストイキオメトリ組成タンタル酸リチウム単結晶を基板に用いたことを特徴とするSHG素子を要旨とするものである。以下に本発明をさらに詳細に説明する。

【0010】

【発明の実施の形態】まず、本発明に係る $\text{Li}_2\text{O}/(\text{Ta}_2\text{O}_5 + \text{Li}_2\text{O})$ のモル分率が0.495～0.50のストイキオメトリ組成LT単結晶は、引き上げ法、TSSG法、またはフローティングゾーン法によって融体から成長させることによって

得られ、これまで知られている無機酸化物のフォトリフラクティブ結晶の中では、最も短い波長域まで光透過特性に優れている。さらに、本発明による $\text{Li}_2\text{O}/(\text{Ta}_2\text{O}_5 + \text{Li}_2\text{O})$ のモル分率が0.495～0.50のストイキオメトリ組成LT単結晶は従来のコングルエント組成よりも結晶中の不定比欠陥濃度が大幅に少なく、結晶の完全性も高く、光散乱も少ない。従って、本発明のストイキオメトリ組成LT単結晶を用いることにより紫外から可視短波長域で効率が高く優れた性能を有する波長変換素子を提供することが可能となる。

【0011】また、本発明に係るストイキオメトリ組成LT単結晶は、従来のコングルエント組成の単結晶に較べて、フォトリフラクティブ効果の感度と応答速度が格段に向上させることが可能であり、二波混合による大きな光回折が得られる。このため、小さな光強度で高速書き込みが可能で、しかもホログラムの記録時間が他のフォトリフラクティブ結晶に較べても長いという特徴を有し、画像光演算や多重記録ホログラフデジタルメモリーなどへの応用が可能である。さらに、本発明のストイキオメトリ組成LT単結晶を用いることにより紫外から可視光域のレーザー光の位相歪を補償する位相共役鏡を提供することが可能となる。特に、短波長の紫外光波の空間的な位相を実時間で反転させることにより位相歪を補償した光を辿ってきた経路に逆方向に伝搬させることができる位相共役鏡としては唯一のものである。次に本発明の実施例を示す。

【0012】(実施例1)市販の高純度 Li_2CO_3 、 Ta_2O_5 、 K_2CO_3 （それぞれ純度99.99%）の原料粉末を準備した。次にストイキオメトリ結晶を育成するための原料として、 $\text{Li}_2\text{CO}_3 : \text{Nb}_2\text{O}_5$ の比が0.40～60 : 0.60～0.40の割合で混合した原料に K_2CO_3 を2～10mol%添加して混合したものと、 K_2CO_3 を添加せずに $\text{Li}_2\text{CO}_3 : \text{Nb}_2\text{O}_5$ の比が0.56～60 : 0.44～0.40のLi過剰に混合した原料を作成した。これらの種々の組成の原料を、それぞれ1ton/cm²の静水圧でラバープレス成形し、それぞれを約1050℃の酸素中で焼結した。次に、単結晶育成に際して、得られた焼結原料を予めつぼ内に充填し、次に坩堝を加熱して融液を作成した。ここで、坩堝としてイリジウム坩堝を用いた。種結晶はそれぞれx、y、z軸方位に切り出した3種類のLT単結晶を用いた。まず、 $\text{Li}_2\text{CO}_3 : \text{Nb}_2\text{O}_5 = 0.5 : 0.5$ 0に K_2CO_3 を5mol%添加した組成の融液を用いて育成を試みた。育成前に融液を約20時間保持し、融液組成を均一化させるために育成に際して坩堝を0.2rpmの早さで種結晶と反対方向にゆっくり回転させた。育成条件は結晶回転速度を10rpm、引き上げ速度を0.1mm/hで一定とし、育成雰囲気は0.05%酸素を含む窒素中とした。約2週間の育成により直径約25mm、長さ約30mmの大きさのストイキオメトリ組成LT結晶を得た。ここで得られた単結晶の一部にクラックが存在する場合も見られたが、y軸方位の種結晶を用いて育成した場合にクラックは発生し

なかった。また、原料組成の範囲を $\text{Li}_2\text{CO}_3 : \text{Nb}_2\text{O}_5$ の比が0.40～60 : 0.60～0.40で K_2CO_3 を2～10mol%添加してもので育成した場合には、同様の条件で育成することにより単結晶体が得られた。

【0013】次に、 K_2CO_3 を添加しない $\text{Li}_2\text{CO}_3 : \text{Nb}_2\text{O}_5$ の比が0.58 : 0.42のLi成分過剰組成原料を用いて、原料連続供給二重つぼ法を用いてストイキオメトリ組成のLT単結晶育成を行った。二重坩堝法による単結晶育成に際して、得られたLi成分過剰原料を内側坩堝に、ストイキオメトリ組成原料を外側坩堝に予め充填し、次に坩堝を加熱して融液を作成した。二重坩堝法においては坩堝が二重構造となっており、内側坩堝の底に外側坩堝から内側坩堝に通じる穴を設けてある。さらに、内側坩堝の融液から育成される結晶成長重量をロードセルにより測定し、結晶化した成長量に見合った量のストイキオメトリ組成の原料粉末を外側坩堝に自動的に供給した。この方法により、外側から内側への原料の流れ込みにより、結晶を常に一定深さで一定組成を保った融液から育成できるため、均質組成の大型単結晶を育成することができた。ここで、育成に用いた坩堝はイリジウムでできており、外側つぼは直径125mm高さ70mm、内側つぼは直径85mm高さ90mmとした。この場合にも融液組成を均一化させるために育成に際して坩堝を0.2rpmの早さで種結晶と反対方向にゆっくり回転させた。育成条件は結晶回転速度を10rpm、引き上げ速度は0.5mm/hで一定とし、育成雰囲気を0.05%酸素を含む窒素中とした。約1週間の育成により直径約50mm、長さ約70mmの大きさのストイキオメトリ組成LT結晶を得た。ここで、原料組成が $\text{Li}_2\text{CO}_3 : \text{Nb}_2\text{O}_5$ の比が0.056～0.60の範囲から育成した場合には、同様の条件で育成することにより容易に単結晶体が得られた。

【0014】上記のいずれの方法によっても得られたストイキメトリ組成LT結晶はきれいな無色透明であった。特に、育成雰囲気を酸素を含まない還元雰囲気中とした場合でも結晶の色は無色透明で、0.05%酸素を含む窒素中で育成したものと大差なかった。育成雰囲気によらず無色透明で透過特性に優れた結晶が育成できることは本発明によればじめて得られたストイキメトリ組成LT結晶の大きな特徴と言える。これは従来のコングルエント組成結晶の場合とは大きく異なっていた。従来のコングルエント組成LT結晶では育成雰囲気を酸素を含まない還元雰囲気中とした場合、結晶は真っ黒に着色することがあった。これは従来のコングルエント組成LT結晶では $\text{Li}_2\text{O}/(\text{Ta}_2\text{O}_5 + \text{Li}_2\text{O})$ のモル分率が0.4830～0.4853と定比組成からはずれているため、育成雰囲気により酸素欠損が導入されやすく結晶の透明性、すなわち透過率が悪くなるものと考えられる。得られたアズグロウ結晶の内部の分域状態は多分域状態であるため、この結晶をキュリー温度以上の温度に加熱した後、結晶のZ軸方向から約5～10V/cmの電圧を印加し、室温まで冷却

することで単一分域化した。単一分域化されたLT単結晶から大きさがブロック状試料を切り出し、メカノケミカル研磨により表面研磨を行った。試料の光学的均質性をマッハツエンダー干渉法により評価したところ、マクロな欠陥や光学的に不均一な部分は見られず、試料内の屈折率変化は 1×10^{-5} 以下が得られ光学的均質性に優れていることが確認された。ここで得られたLT単結晶の組成は示唆熱分析法により求めたキュリー温度から評価した。前記原料組成から得られたそれぞれのLT単結晶のキュリー温度は約665～670℃の範囲にあり、この温度は、ストイキオメトリ組成に調合し1500℃で焼結した試料のキュリー温度と一致していた。従来のコングルエント組成から育成したコングルエント組成LT単結晶のキュリー温度の600～603℃に比べてはるかに高温にあり、本発明の方法によりストイキオメトリ組成のLT単結晶が育成出来ることがわかる。また、キュリー温度の測定と同時に化学分析も行い結晶の組成を評価したところ、ストイキオメトリ結晶は $\text{Li}_2\text{O}/(\text{Ta}_2\text{O}_5 + \text{Li}_2\text{O})$ のモル分率が0.495～0.50の組成範囲内にあることがわかった。一方、同様の方法で求めたコングルエント結晶の組成は、従来の報告値とよく一致した $\text{Li}_2\text{O}/(\text{Ta}_2\text{O}_5 + \text{Li}_2\text{O})$ のモル分率が0.4830～0.4850が得られた。さらに、ここで得られた一本の結晶から切り出した試料のキュリー温度は試料の切り出し位置に依らず測定誤差内で一定で、結晶組成の均質性は極めて良いことも確認された。

【0015】（実施例2）本発明で育成された $\text{Li}_2\text{O}/(\text{Ta}_2\text{O}_5 + \text{Li}_2\text{O})$ のモル分率が0.495～0.50のストイキオメトリ組成LT結晶の光透過率を紫外から可視光域で感度の高い分光光度計で測定した。図1に示すように、ストイキオメトリ組成LT単結晶の基礎吸収端は従来の $\text{Li}_2\text{O}/(\text{Ta}_2\text{O}_5 + \text{Li}_2\text{O})$ のモル分率が0.495～0.50のコングルエント組成LT単結晶の基礎吸収端の280nmより短波長側にあることがわかった。さらに、紫外から青色可視領域にわたってストイキオメトリ組成LT単結晶は従来のコングルエント組成LT単結晶に較べて高い透過率を示し、特に紫外光域でより透明性に優れていることがわかった。次に、試料内部の光学的散乱をレーザートモグラフィ装置により観察したところ、ストイキオメトリ組成LT単結晶では従来のコングルエント組成LT単結晶に較べて光散乱が低減しており、これは結晶完全性が向上したことに起因しているものと考えられる。

【0016】さらに、本発明で育成されたストイキオメトリ組成LT結晶の、二光波混合実験における回折効率からフォトリフラクティブ特性を評価した。二光波混合実験では、それぞれポンプ光とプローブ光と呼ぶ二つのコヒーレントな光波を光誘起屈折性結晶であるLT単結晶内で交わせ、複数の干渉縞を形成させた。この干渉縞の空間的な強度変化に対応した空間電場が形成され、その結果として、結晶中に屈折率格子が形成されるが、屈折率格子の位相は干渉縞に対して $\pi/2$ だけ推移してい

るため、光誘起屈折性結晶を通過したプローブ透過光は同位相のため光強度の回折を受け、ポンプ透過光は逆位相となるから光強度の減衰を受ける。その結果、二波混合によるポンプ光からプローブ光へのエネルギーが移動し、プローブ光の光回折が観察され、二波混合の前後のプローブ光強度の比から回折効率を求めた。ここでは、ポンプ光およびプローブ光としてNd:YAGレーザーの二倍波である波長532nmの緑色光および波長363.8nmの紫外アルゴンレーザー光を用いた。実験に於いては、ビーム直径はそれぞれ1mm、ポンプ光とプローブ光の光強度比を100:1で一定とした。また、このときの二波の交差角度は、約16°とした。

【0017】無添加のストイキオメトリ組成LT単結晶と無添加のコングルエント組成LT結晶について、波長532nmと363.8nmでの二光波混合実験における回折効率と応答時間を比較した実験結果の一例を表1の一部に示した。コングルエント組成LT単結晶では波長532nmの緑色レーザー光と波長363.8nmの紫外アルゴンレーザー光の両方に対し光回折は見れず、使用したレーザー光強度ではフォトリフラクティブ効果は全く得られないことを意味している。一方、ストイキオメトリ組成LT単結晶では、波長532nmの緑色光および波長363.8nmの紫外光の両方に対してフォトリフラクティブ効果によるポンプ光の回折が観測された。これらの結果から特に紫外から青色可視光の短波長領域でのフォトリフラクティブ材料として本発明によるストイキオメトリ組成LT単結晶が優れた特性を有していることがはじめて明らかにされた。

【0018】（実施例3）市販の高純度 Li_2CO_3 、 Ta_2O_5 （それぞれ純度99.99%）の原料粉末を準備し、これに酸化鉄および酸化ロジウムを5～500ppmの範囲で添加した原料も準備した。実施例1で記述した方法と同様の育成方法で、Y軸方位に直径約30mm長さ約40mmでクラックのない茶色に着色した鉄またはロジウム添加のストイキオメトリ組成のLT結晶を得た。得られた結晶を単一分域化した後、大きさが10mm×10mmで厚みが2mmのYカット試料を作成した。試料の光透過率を紫外から可視光域で感度の高い分光光度計で測定した。鉄またはロジウムを添加したLT単結晶では紫外から可視光領域で吸収が増大し、結晶の熱処理状態にも依存するが添加結晶では波長が300～550nmの領域で光吸収係数は1より大きくなることが見られた。さらに、上記LT結晶の、二光波混合実験における回折効率からフォトリフラクティブ特性を評価した。レーザーとしては波長532nmの緑色光および波長363.8nmの紫外アルゴンレーザー光を用いた。表1は、添加したストイキオメトリ組成LT単結晶について、二光波混合実験で得られた回折効率と応答速度の結果の一例を種々の他組成結晶の結果と比較して示したものである。鉄、ロジウムを添加したストイキオメトリ組成LT単結晶は、いずれも無添加のストイキオメトリ組成LT単結晶に比べて回折効率と応答速度が向

上することがわかった。また、鉄、ロジウムを添加したストイキオメトリ組成LT単結晶は、コングルエント組成に同様の不純物を添加した結晶に比べると大幅な回折効率と応答速度の向上が見られた。2波混合による各種

LT単結晶の回折効率と応答時間の比較を表1にまとめて示す。

【0019】

【表1】

特性 結晶	回折効率 波長 363.8nm	応答時間 波長 363.8nm	回折効率 波長 532nm	応答時間 波長 532nm
無添加 コングルエント LT	1% (回折なし)	なし	1% (回折なし)	なし
無添加 ストイキオメトリ LT	48%	30 秒	46%	1 分
Fe 添加 コングルエント LT	19%	18 分	37%	22 分
Rh 添加 コングルエント LT	18%	15 分	39%	20 分
Fe 添加 ストイキオメトリ LT	54%	19 秒	55%	32 秒
Rh 添加 ストイキオメトリ LT	65%	6 秒	53%	19 秒

【0020】（実施例4）次に紫外および可視光のレーザー光を用いて単結晶内に三次元ホログラムを書き込む光レーザ装置を試作した。装置の構成略図を図2に示す。この装置は本発明のホログラム回折効率の高いストイキオメトリ組成LT単結晶を用いた角度多重方式による体積型ホログラムメモリー装置である。デジタルの画像入力データは空間光変調器12上に図形として展開される。次にこれをレーザー光で読み出し、ホログラムの物体波11とした。これにほぼ直角に参照波18を入射し、干渉縞を記録媒質であるLT単結晶14中に書き込んだ。ここで、LT結晶14は、結晶のc軸が干渉縞の方向に直行させるように配置され、高精度に回転させることが可能なステージ16上に載せた。結晶サイズは1x1x1cm³である。結晶を少しずつ変えながら、ブラック回折の選択性を利用し約100枚のデータを多重記録した。これらのデータは参照波18により再生され、二次元の光検出器17により電気信号に変換した。ここでのホログラム記録の特徴は、屈折率が変化する位相型ホログラムであるため高い回折効率が期待されることと、現像処理を必要とせず干渉縞を照射するだけで回折格子を書き込むことができ、更にこの一度書き込まれたホログラムは長時間保持できることである。ホログラムの保持時間は温度などの環境条件に依存するが、ストイキオメトリ組成のLT単結晶は、従来まで通常用いられてきたLN単結晶よりもさらに長時間で数カ月以上に亘りデータを保持できることから優れた記録装置となることがわかった。

【0021】（実施例5）次にストイキオメトリ組成LT単結晶を用いて、水冷の連続発振Arガスレーザーの波長363.8nmの紫外光の位相共役鏡の実験を行った。実験の外略図を図3に示す。この装置は本発明の大きなフォトリフラクティブ効果を有する単結晶を用いた自己ポンプ型位相共役鏡装置である。水平に偏光したレーザー光1を入力画像フィルム2を通過し、位相歪を与えるすりガラス板を通過させた後に、本発明のLT単結晶に入射させる。結晶から発生した位相共役光をビームスプリッタ3

で分離し、入力画像フィルム2までの距離と等しい距離に観察面5を置くと、位相共役鏡により完全に位相歪6が補償された画像が観察される。この様に本発明によれば、これまで他のフォトリフラクティブ結晶ではできなかった紫外光などの短波長に対する位相共役鏡の実現が可能である。

【0022】（実施例6）次に本発明により得られたストイキオメトリ組成LT単結晶を、レーザー光源からの出射光を基本波として非線形光学結晶への通過により第二高調波を発生するSHG素子の基板に用い、分極反転格子を形成し疑似位相整合するSHG素子を試作した。波長684nmの半導体レーザーをLT単結晶の端面にレンズ結合で入射した。基板の分極反転周期を約1.7mmとし、1次の疑似位相整合による波長342nmの紫外SH光を発生させたところ、紫外から可視光域での光透過特性に優れたストイキオメトリ組成タンタル酸リチウム単結晶を基板に用いているため、従来に比べて効率の高いSHG素子が得られた。

【0023】

【発明の効果】以上詳しく述べたように、本発明によれば、LT単結晶の組成をLi₂O/(Ta₂O₅+Li₂O)のモル分率が0.495～0.50のストイキオメトリ組成に制御することにより結晶的にも均質かつ高品質で、特に紫外光域での透過特性も高く、レーザー装置で要求されるに十分な回折効率を得られるLT単結晶が得られる。この特性を利用することにより、ストイキオメトリ組成LT単結晶を用いて、記憶容量が大きく、かつ保持時間の長い三次元ホログラム光記録装置や紫外から可視領域の位相共役鏡レーザー装置を提供することが可能である。また、これらのことから、フォトリフラクティブ特性を制御したストイキオメトリ組成LT単結晶は光応用技術に広く活用され得る。

【図面の簡単な説明】

【図1】ストイキオメトリ組成とコングルエント組成LT単結晶の波長に対する光透過率特性。

【図2】単結晶内に三次元ホログラムを書き込む光レーザ装置の概略構成図。

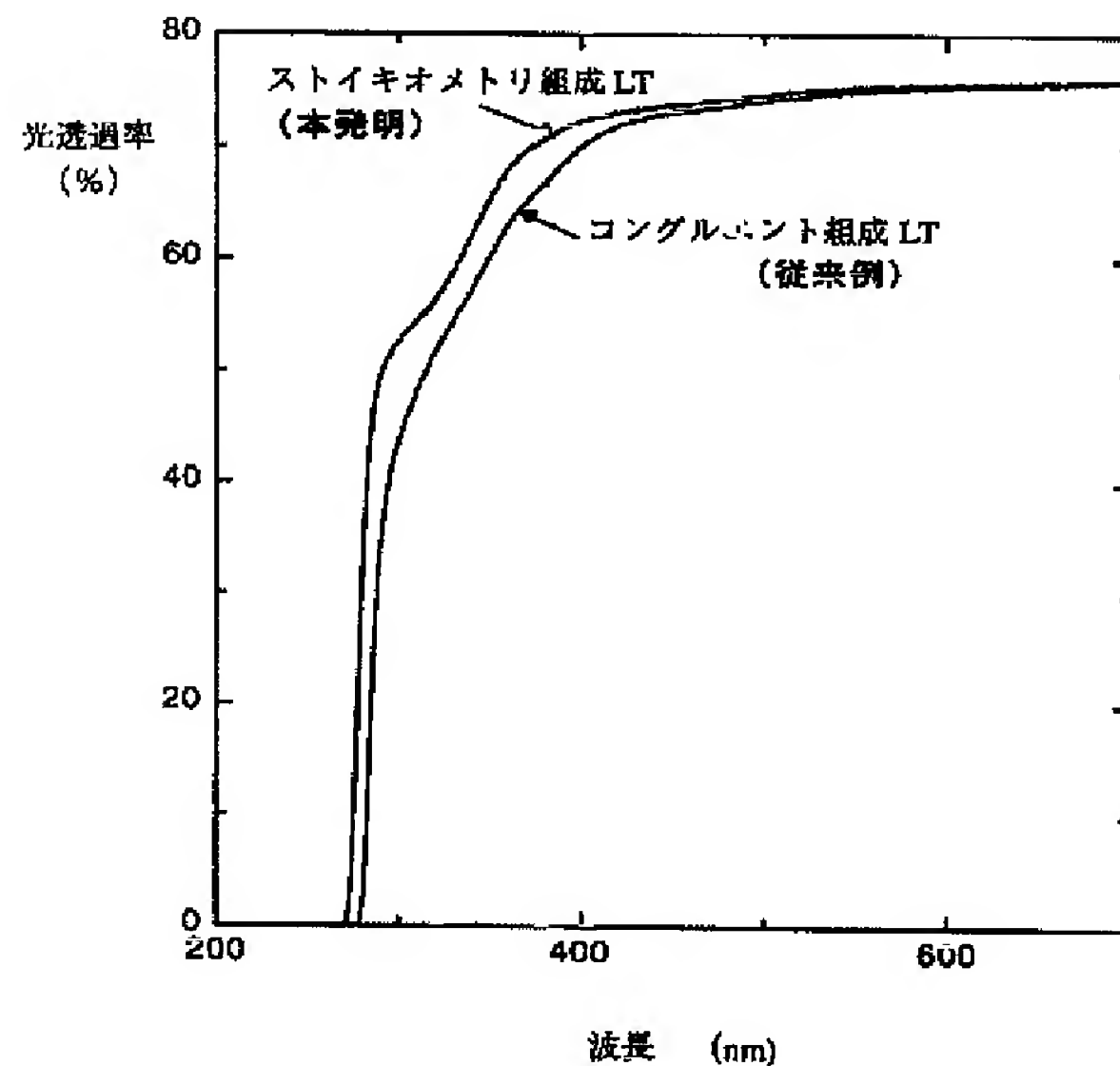
【図3】LT単結晶を用いた位相共役鏡レーザ装置の概略図である。

【表4】二波混合により求めた各種LT単結晶の回折効率および応答時間の比較。

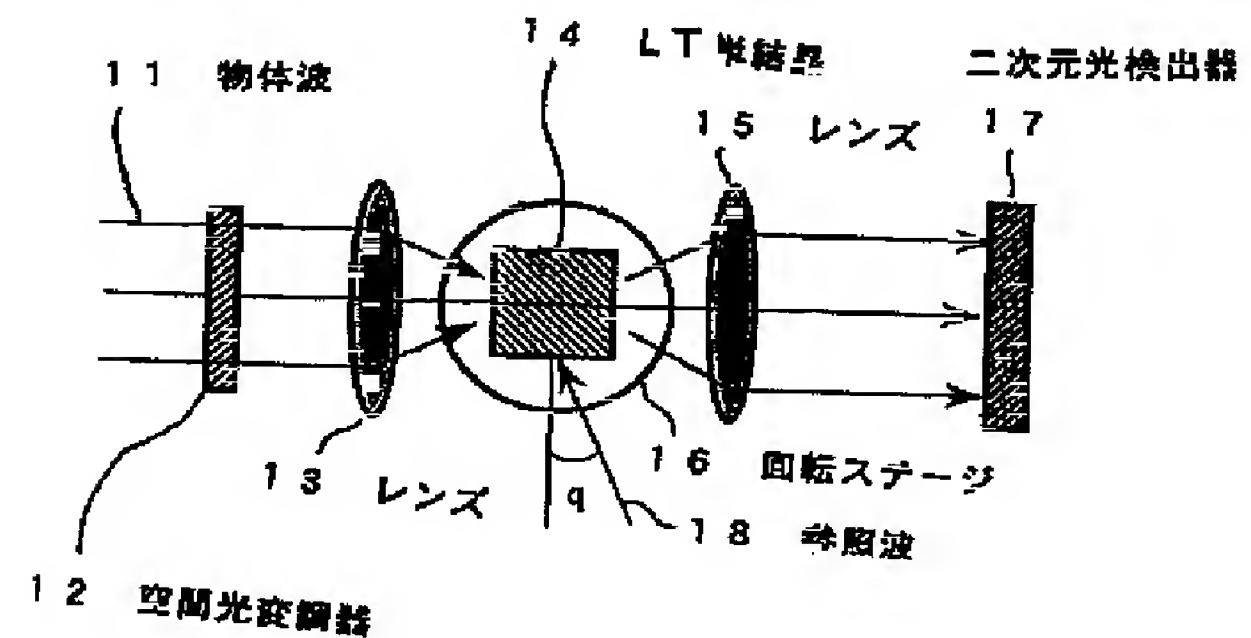
【符号の説明】

1 レーザ光、3 ビームスプリッタ、4 LT単結晶、5 観察面、7 結晶C軸、12 空間光変調器、13 レンズ、14 LN単結晶、15 レンズ、17 二次元光検出器、18 参照波

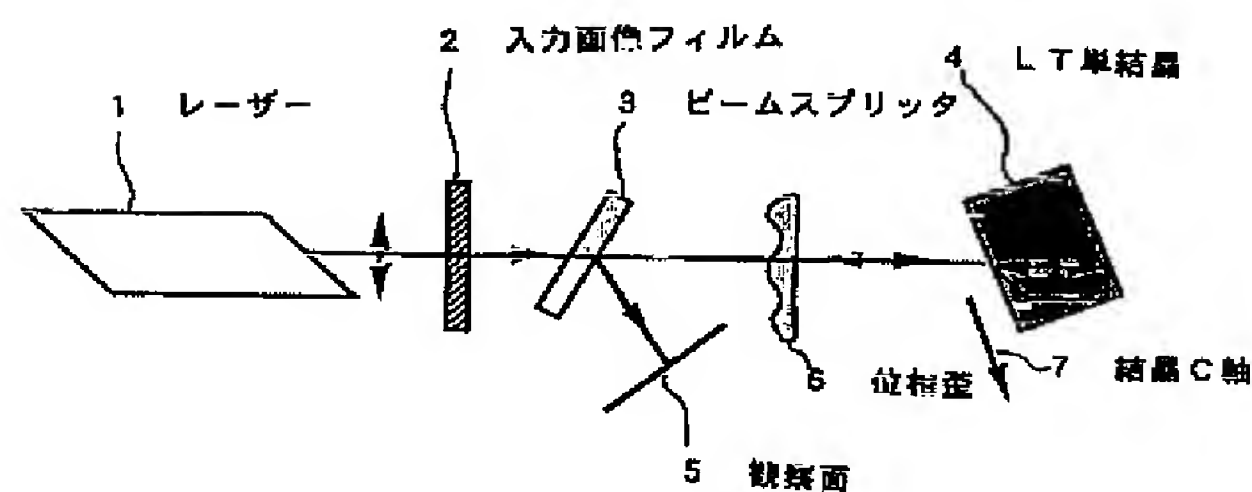
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 古川 保典
茨城県つくば市並木1丁目1番地科学技術
庁無機材質研究所

(72)発明者 北村 健二
茨城県つくば市並木1丁目1番地科学技術
庁無機材質研究所

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number :
11-035393

(43)Date of publication of application :
09.02.1999

(51)Int.Cl.
C30B 29/30

G02B 1/02

(21)Application number :
09-280466

(71)Applicant :
HITACHI METALS LTD
NATL INST FOR RES IN INORG MATER

(22)Date of filing :
14.10.1997

(72)Inventor :
SATO MASAZUMI
MAKIO SATOSHI
FURUKAWA YASUNORI
KITAMURA KENJI

(30)Priority
Priority number :
09128869
Priority date :
19.05.1997
Priority country :
JP

(54) LITHIUM TANTALATE SINGLE CRYSTAL HAVING STOICHIOMETRIC COMPOSITION, ITS PRODUCTION AND OPTICAL ELEMENT USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a lithium tantalate single crystal which has a shorter wavelength at the fundamental absorption edge than a specified value and is transparent over a range including the ultraviolet region and has an enhanced photorefractive effect on an ultraviolet laser without adding any additive and further, excellent light transmission characteristics over a range including the ultraviolet region by specifying the molar fraction of Li₂O (i.e., Li₂O/(Ta₂O₅+Li₂O)).

SOLUTION: This single crystal which has a <280 nm wavelength at the fundamental absorption edge and an Li₂O molar fraction (i.e., Li₂O/(Ta₂O₅+Li₂O)) of 0.495 to 0.50, is produced by performing crystal growth from a melt with a pulling-up method. Since the single crystal has high crystal integrity and shows lesser light scattering, by using this single crystal, a wavelength conversion element having high efficiency and excellent performance over the range from the ultraviolet region to visible short wavelength region, can be obtained. Also, in the lithium tantalate single crystal, a transition metal such as iron or rhodium is added as an impurity to enhance functions with respect to light absorption and diffraction of the single crystal. The lithium tantalate single crystal is grown from a lithium tantalate melt composition that has an Li₂O molar fraction of 0.40 to 0.60 and further contains potassium added, or from another lithium tantalate melt composition that has an Li₂O molar fraction of 0.56 to 0.60 and contains no potassium.

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any

damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]A photorefractive effect is strengthened to ultraviolet radiation laser without a fundamental absorption end is smaller [than 280 nm] transparent to an ultraviolet radiation region and adding an additive, A stoichiometry presentation lithium tantalate single crystal, wherein molar fractions of $\text{Li}_2\text{O}/(\text{Ta}_2\text{O}_5+\text{Li}_2\text{O})$ are 0.495-0.50.

[Claim 2]Add transition metals, such as iron or rhodium, and a photorefractive effect is increased from ultraviolet radiation in a light region, The stoichiometry presentation lithium tantalate single crystal according to claim 1, wherein molar fractions of $\text{Li}_2\text{O}/(\text{Ta}_2\text{O}_5+\text{Li}_2\text{O})$ are 0.495-0.50.

[Claim 3]A melt presentation which added solvents, such as potassium, to $\text{Li}_2\text{O}/(\text{Ta}_2\text{O}_5+\text{Li}_2\text{O}) = 0.40 - 0.60$ in a process of manufacturing a lithium tantalate single crystal, Or from a melt presentation which does not add solvents, such as potassium, to $\text{Li}_2\text{O}/(\text{Ta}_2\text{O}_5+\text{Li}_2\text{O}) = 0.56 - 0.60$. Excel in optical homogeneity and. A manufacturing method of a stoichiometry presentation lithium tantalate single crystal in which a molar fraction of $\text{Li}_2\text{O}/(\text{Ta}_2\text{O}_5+\text{Li}_2\text{O})$ is characterized by raising a crystal of a stoichiometry presentation of 0.495-0.50 at temperature of 1600 ** or less.

[Claim 4]An optical element for optical diffraction using a stoichiometry presentation lithium tantalate single crystal of a statement for claim 1 or either of 2 as an optical element in a device which writes in and memorizes a hologram diffraction grating and is read by optical diffraction in a single crystal using a laser beam.

[Claim 5]An optical element for phase conjugate mirrors characterized by using a stoichiometry presentation lithium tantalate single crystal of a statement for claim 1 or either of 2 in order to compensate phase distortion of a laser beam of a visible range from ultraviolet.

[Claim 6]In an optical element for SHG which generates a second harmonic by passage to a nonlinear optical crystal by making emitted light from a laser light source into a fundamental wave, An optical element for SHG to which claim 1 or a fundamental absorption end given in either of 2 is characterized by using a stoichiometry presentation lithium tantalate single crystal which has a light transmission characteristic in a light region from ultraviolet shorter than 280 nm.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to the lithium tantalate (LiTaO_3) (it is written as LT below) single crystal used in the field of optical measurement control, optical information processing, optical working art, a light filter, etc. using a laser beam. An LT monocrystal, wherein permeability has an optical

diffraction function by the highly outstanding photorefractive effect to an ultraviolet radiation region in more detail, The diffraction efficiency using the manufacturing method and LT monocrystal is related with the three-dimensional hologram optical recording which was highly excellent in speed of response, a phase conjugate mirror, and the optical element for efficient SHG which can be generated to an ultraviolet radiation region.

[0002]

[Description of the Prior Art]An LT monocrystal is a with the melting point of about 1650 **, and a Curie temperature of about 600 ** ferroelectric crystal, and is usually raised by the Czochralski method from the melt melted within the iridium crucible in the reducing atmosphere containing some oxygen. Although the detailed phase diagram of the LT monocrystal is not reported, it is well known like LN single crystal that a stoichiometry presentation (stoichiometric composition) and a KONGURUENTO presentation (congruent melting presentation) are not in agreement. Since only a KONGURUENTO presentation is a presentation which a melt presentation and a crystal presentation are in agreement, and can raise the crystal of uniform composition over the whole crystal, the crystal which is manufactured by the various application and used for it is all a crystal of a KONGURUENTO presentation now. In order are cheap from an industrial field and to supply LT crystal of a large caliber especially, Since it is important to raise from the KONGURUENTO presentation melt managed precisely, the KONGURUENTO presentation of the LT monocrystal is precisely decided between $\text{Li}_2\text{O}/(\text{Ta}_2\text{O}_5+\text{Li}_2\text{O}) = 48.30 - 48.53$ according to the complete process cycle of crystal training. (For example, the optical crystal written by Shintaro Miyazawa, Baifukan [Detailed description is given to 261-275 pages.]) Since the raised KONGURUENTO LT monocrystal is probably in a region state, after training, it maintains a crystal more than Curie temperature, and performs single domain-ized processing by an applied electric field annealing method. Then, a crystal is processed into wafer form or block like shape, and is used in large quantities as a substrate of a surface acoustic wave device or an optical element. Since a such comparatively cheap and large-sized crystal has the electromechanical coupling coefficient which was excellent in addition to the ability to obtain easily, the LT monocrystal of the KONGURUENTO presentation is widely put in practical use as frequency filter substrate materials, such as video and a cellular phone, now.

[0003]An LT monocrystal has the outstanding electrooptic effect and nonlinear optical effect, and, as for the crystal of a high grade, a photorefractive phenomenon cannot occur as easily as a lithium niobate single crystal (LiNbO_3) (it outlines the following LN), stable, even if it irradiates with a strong laser beam -- various optical element application, such as an SHG element and an optical modulator, is also studied from things. An LT monocrystal as well as LN single crystal is the material known for many years also as a photorefractive material in which an optical induction refractive index change increases by adding impurities, such as iron. It supposes that it is as a photorefractive material, and potassium niobate, barium titanate, strontium-niobate barium, silicic acid bismuth, a gallium arsenide single crystal, etc. are well known in addition to LT and LN single crystal. The nonlinear-refractive-index change at the laser beam of about several milliwatts low power with the big feature of a photorefractive effect is obtained, Since optical absorption is small, it is in having unique various character which is not in other non-linear optical materials, such as that large interaction length can be taken, that visible or a nonresonant target has sensitivity in a ***** optical area, and being a non-local refractive index change. Then, the application to optical-optical amplification, an unnecessary autoexcitation type phase conjugate mirror of external pump light, an image light operation, a multiplex recording holograph digital memory, etc. using these features is studied and developed.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]The application wavelength range is also expanded by progress of laser beam art in recent years, and, these days, research and development in various light corpuscle children in an ultraviolet radiation region is especially done briskly. As a light corpuscle child using the nonlinear optics single crystal in the light region, its attention is paid to the phase conjugate mirror with which the phase distortion of laser can be compensated using a photorefractive effect, the SHG element which can generate blue laser from ultraviolet, etc. from ultraviolet, for example. However, the phase conjugate mirror of the laser of the short wavelength region of a blue light region was not realized

from ultraviolet until now, and although the further short wavelength formation was needed as for the blue SHG element, compact ultraviolet SHG laser was not realized. [0005] Although it was conventionally known in impurities, such as iron, that LT crystal of a ***** KONGURUENTO presentation shows the photorefractive characteristic similar to LN single crystal, there was a problem that photorefractive sensitivity was small compared with LN single crystal, and the speed of response was also very slow. Then, although photorefractive sensitivity was raised by adding an impurity so much, since the optical absorption of material would increase if an impurity addition is increased and the penetration characteristic to used light deteriorated, a phase type three-dimensional hologram element etc. were not able to be used for optical application. Since the molar fractions of $\text{Li}_2\text{O}/(\text{Ta}_2\text{O}_5+\text{Li}_2\text{O})$ of the conventional KONGURUENTO presentation LT monocrystal are 0.4930-0.4853, Li deficit of several percent, the oxygen deficiency, etc. were contained, and this was bigger than the quantity of the usually added impurity element single or more figures. When an impurity was added so much, in view of the viewpoint of crystal production, many macroscopic crystal defects leading to light scattering were included in LN single crystal which was difficult for crystal training with uniform concentration, and added the impurity by the segregation of the impurity, and the thing of quality sufficient as an optical element was not obtained.

[0006] On the other hand, since the LT monocrystal of the KONGURUENTO presentation which does not add an impurity extremely had too low photorefractive sensitivity, there was a problem that it could not use at all in photorefractive application. Thus, although the application as a substrate for blue SHG elements is also studied from ultraviolet using photorefractive sensitivity being small, The fundamental absorption end of the LT monocrystal of the KONGURUENTO presentation was about 280 nm, the penetration characteristic in the ultraviolet radiation region was not necessarily enough, and there was a difficulty in SHG element application by this optical absorption. The application to the field of optical measurement control, optical information processing, optical working art, a light filter, etc. using a laser beam is faced this invention, It aims at providing the LT monocrystal which was excellent in the light transmission characteristic, and came out to the ultraviolet radiation region, and controlled the photorefractive effect and the hologram recording device using this, a phase conjugate mirror, and a wavelength changing element.

[0007]

[Means for Solving the Problem] This invention persons have [that said purpose should be attained] a fundamental absorption end transparent in a light region from ultraviolet paying attention to an LT monocrystal which is in a short wavelength region most near 280 nm and in a photorefractive crystal, And when a photorefractive effect controls a crystal presentation of an LT monocrystal on the occasion of crystal training of an LT monocrystal about a characteristic improvement of an additive-free LT monocrystal by which ***** observation is not carried out as a result of research wholeheartedly, This invention is made for an LT monocrystal where does not add a transition metal, and photorefractive effect of ** is [an LT monocrystal] high and it moreover does not have light scattering and which was dramatically excellent in the penetration characteristic being obtained knowledge and here. Namely, fundamental absorption end of this invention is smaller [than 280 nm] transparent to an ultraviolet radiation region, Do not add an impurity but ** also receives ultraviolet radiation laser. A molar fraction of $\text{Li}_2\text{O}/(\text{Ta}_2\text{O}_5+\text{Li}_2\text{O})$ with an optical diffraction function by a photorefractive effect makes a gist a stoichiometry presentation lithium tantalate single crystal of 0.495-0.50.

[0008] Other inventions, As an impurity. A transition metal of iron or rhodium. It added. A molar fraction of $\text{Li}_2\text{O}/(\text{Ta}_2\text{O}_5+\text{Li}_2\text{O})$ by which it is characterized having come out and having increased an optical diffraction function by optical absorption and a photorefractive effect in a light region from ultraviolet a stoichiometry presentation lithium tantalate single crystal of 0.495-0.50. It is considered as a gist. Other inventions are faced manufacturing a lithium tantalate single crystal, A melt presentation which added K to $\text{Li}_2\text{O}/(\text{Ta}_2\text{O}_5+\text{Li}_2\text{O}) = 0.40 - 0.60$. Or do not add but K from a melt presentation of $\text{Li}_2\text{O}/(\text{Ta}_2\text{O}_5+\text{Li}_2\text{O}) = 0.56 - 0.60$. A molar fraction of $\text{Li}_2\text{O}/(\text{Ta}_2\text{O}_5+\text{Li}_2\text{O})$ raising a crystal of a stoichiometry presentation excellent in optical homogeneity at temperature of 1600 ** or less makes a gist a manufacturing method of a lithium tantalate single crystal of 0.495-0.50.

[0009] In a device which carries out writing light diffraction of the hologram diffraction grating into a single crystal using a laser beam, other inventions make a gist an optical diffraction device using a stoichiometry presentation lithium tantalate single crystal. Other inventions make a gist a phase conjugate mirror laser device using a stoichiometry presentation lithium tantalate single crystal which has the outstanding photorefractive characteristic as a means to compensate phase distortion of a laser beam of a visible range from ultraviolet. In an SHG element which other inventions make a fundamental wave emitted light from a laser light source, and generates a second harmonic by passage to a nonlinear optical crystal, Transmissivity in the conventional ultraviolet radiation region is not the KONGURUENTO presentation which is not enough as said nonlinear optics single crystal, A fundamental absorption end makes a gist an SHG element using for a substrate a stoichiometry presentation lithium tantalate single crystal which was shorter [than 280 nm] excellent in a light transmission characteristic in a light region from ultraviolet. This invention is explained still in detail below.

[0010]

[Embodiment of the Invention] First, the molar fraction of $\text{Li}_2\text{O}/(\text{Ta}_2\text{O}_5+\text{Li}_2\text{O})$ concerning this invention the stoichiometry presentation LT monocrystal of 0.495-0.50, It is obtained by making it grow up from melt with the Czochralski method, the TSSG method, or a floating zone method, and excels in the light transmission characteristic to the shortest wavelength band in the photorefractive crystal of the inorganic oxide known until now. The stoichiometry presentation LT monocrystal of 0.495-0.50 has substantially little unfixed ratio defective concentration under crystal, and its completeness of a crystal is also higher than the KONGURUENTO presentation of the former [molar fraction / of $\text{Li}_2\text{O}/(\text{Ta}_2\text{O}_5+\text{Li}_2\text{O})$ by this invention], There is also little light scattering. Therefore, efficiency becomes possible [providing the wavelength changing element which has the highly outstanding performance] from ultraviolet by using the stoichiometry presentation LT monocrystal of this invention in a visible short wavelength region.

[0011] compared with the single crystal of the conventional KONGURUENTO presentation, the sensitivity and speed of response of a photorefractive effect are markedly alike, the stoichiometry presentation LT monocrystal concerning this invention can raise them, and the big optical diffraction by 2 wave mixing is obtained. For this reason, high-speed writing is possible at small light intensity, and even if the record time of a hologram moreover compares with other photorefractive crystals, it has the feature that it is long, and the application to an image light operation, a multiplex recording holograph digital memory, etc. is possible. It becomes possible from ultraviolet by using the stoichiometry presentation LT monocrystal of this invention to provide the phase conjugate mirror with which the phase distortion of the laser beam of a light region is compensated. As a phase conjugate mirror which the course which has followed the light which compensated phase distortion can be made to spread to an opposite direction, it is the only thing by reversing the spatial phase of the ultraviolet radiation wave of short wavelength in real time especially. Next, the example of this invention is shown.

[0012] (Example 1) The precursor powder end of commercial high grade Li_2CO_3 , Ta_2O_5 , and K_2CO_3 (respectively 99.99% of purity) was prepared. next, the raw material which the ratio of $\text{Li}_2\text{CO}_3:\text{Nb}_2\text{O}_5$ mixed at a rate of 0.40 to 60:0.60-0.40 as a raw material for raising a stoichiometry crystal -- K_2CO_3 -- 2-10-mol% -- with what was added and mixed. The ratio of $\text{Li}_2\text{CO}_3:\text{Nb}_2\text{O}_5$ created the raw material mixed to overLi of 0.56 to 60:0.44-0.40, without adding K_2CO_3 . Rubber press shaping of the raw material of a presentation of such versatility was carried out with the hydrostatic pressure of 1 ton/cm², respectively, and each was sintered in about 1050 °C oxygen. Next, on the occasion of single crystal growth, it was beforehand filled up with the obtained sintering raw material in the crucible, then crucible was heated, and melt was created. Here, iridium crucible was used as crucible. The seed crystal used three kinds of LT monocrystals cut down to x, y, and z axial orientation, respectively. $\text{Li}_2\text{CO}_3:\text{Nb}_2\text{O}_5=0.5:0.50$ [first,] -- K_2CO_3 -- 5-mol% -- training was tried using the melt of the added presentation. Melt is held before training for about 20 hours, and in order to make a melt presentation equalize, the seed crystal and the counter direction were made to rotate crucible slowly by 0.2-rpm earliness when raising. The crystal rotation rate was 10 rpm, they set raising speed constant at 0.1 mm/h, and training conditions carried out training atmosphere the inside of the nitrogen which contains oxygen 0.05%. The stoichiometry presentation LT crystalline of about 25 mm

in diameter and about 30 mm in length a size was obtained by training for about two weeks. Also when KURRAKU existed in some single crystals obtained here, it saw, but the crack was not generated when it raised using the seed crystal of y axial orientation. the range of a raw material presentation -- the ratio of $\text{Li}_2\text{CO}_3:\text{Nb}_2\text{O}_5$ -- 0.40 to 60:0.60-0.40 -- K_2CO_3 -- 2-10-mol% -- it added, it was a thing, and when it raised, the single crystal body was obtained by raising on the same conditions. [0013]Next, the ratio of $\text{Li}_2\text{CO}_3:\text{Nb}_2\text{O}_5$ which does not add K_2CO_3 performed LT monocrystal training of the stoichiometry presentation using the raw material continuous supply double crucible method using Li overingredient presentation raw material of 0.58:0.42. Inside crucible was filled up with obtained Li overingredient raw material on the occasion of the single crystal growth by a double crucible process, outside crucible was beforehand filled up with the stoichiometry presentation raw material, then crucible was heated, and melt was created. In the double crucible process, crucible has dual structure, and the hole which leads to inside crucible from outside crucible is established in the bottom of inside crucible. The precursor powder end of the stoichiometry presentation of the quantity which measured the crystal growth weight raised from the melt of inside crucible by the load cell, and balanced the crystallized amount of growth was automatically supplied to outside crucible. By this method, since a crystal was raisable by an influx of the raw material from the outside to the inside from the melt which always maintained the fixed presentation with the constant depth, the large-sized single crystal of homogeneous composition was able to be raised. Here, the crucible used for training was made of iridium, the outside crucible was 125-m70 mm in height in diameter, and the inside crucible was 85-m90 mm in height in diameter. Also in this case, in order to make a melt presentation equalize, the seed crystal and the counter direction were made to rotate crucible slowly by 0.2-rpm earliness when raising. Training conditions set the crystal rotation rate constant [raising speed of 10 rpm] at 0.5 mm/h, and carried out training atmosphere the inside of the nitrogen which contains oxygen 0.05%. The stoichiometry presentation LT crystalline of about 50 mm in diameter and about 70 mm in length a size was obtained by training for about one week. Here, the single crystal body was easily obtained by raising on the conditions that a raw material presentation is the same when the ratio of $\text{Li}_2\text{CO}_3:\text{Nb}_2\text{O}_5$ raises from the range of 0.056-0.60.

[0014]the SUTOIKIMETORI presentation LT crystalline obtained by any above-mentioned method is beautiful -- it was water-white. Even when training atmosphere was carried out especially the inside of the reducing atmosphere which does not contain oxygen, the color of the crystal was water-white and as practically equal as what was raised in the nitrogen which contains oxygen 0.05%. It is not based on training atmosphere, but it is water-white and it can be said to be the big feature of the first SUTOIKIMETORI presentation LT crystal to be obtained by this invention that the crystal excellent in the penetration characteristic is raisable. This differed from the case of the conventional KONGURUENTO presentation crystal greatly. As the conventional KONGURUENTO presentation LT crystal, when training atmosphere was carried out the inside of the reducing atmosphere which does not contain oxygen, the crystal might be colored deep-black. Since the molar fraction of $\text{Li}_2\text{O}/(\text{Ta}_2\text{O}_5+\text{Li}_2\text{O})$ has shifted from 0.4830-0.4853, and a stoichiometric presentation as the KONGURUENTO presentation LT crystal of the former [this], It is thought that an oxygen deficiency becomes introduced [tend] by training atmosphere bad as for the transparency of a crystal, i.e., transmissivity. Since the domain state inside the obtained AZUGU lone crystal was probably in a region state, after heating this crystal to the temperature more than Curie temperature, the voltage of about five to 10 V/cm was impressed from Z shaft orientations of the crystal, and the single domain was formed by cooling to a room temperature. The size started the block-like-shape sample from the LT monocrystal formed into the single domain, and mechanochemical polishing performed the surface polish. When the Mach-Zehnder interference method estimated the optical homogeneity of the sample, it was checked macroscopic being the defect and that an uneven portion is not seen optically, but 1×10 to five or less are obtained, and the refractive index change in a sample is excellent in optical homogeneity. The presentation of the LT monocrystal obtained here was evaluated from the Curie temperature for which it asked by suggestion thermal analysis. The Curie temperature of each LT monocrystal obtained from said raw material presentation is in the range of about 665-670 **, and this temperature was in agreement with the Curie temperature of the sample which was prepared to the

stoichiometry presentation and sintered at 1500 **. It turns out that it is in an elevated temperature far compared with 600-603 ** of the Curie temperature of a ***** KONGURUENTO presentation LT monocrystal from the conventional KONGURUENTO presentation, and the LT monocrystal of a stoichiometry presentation can be raised by the method of this invention. When the chemical analysis was also conducted simultaneously with measurement of Curie temperature and the presentation of the crystal was evaluated, it turned out that a stoichiometry crystal has a molar fraction of $\text{Li}_2\text{O}/(\text{Ta}_2\text{O}_5+\text{Li}_2\text{O})$ in the composition range of 0.495-0.50. 0.4830-0.4850 were obtained for the molar fraction of $\text{Li}_2\text{O}/(\text{Ta}_2\text{O}_5+\text{Li}_2\text{O})$ which corresponded with the conventional report value well. The Curie temperature of the sample started from the crystal of one obtained here did not depend on the logging position of the sample, but was constant within the error of measurement, and it was checked that the homogeneity of a crystal presentation is also very good.

[0015](Example 2) The molar fraction of $\text{Li}_2\text{O}/(\text{Ta}_2\text{O}_5+\text{Li}_2\text{O})$ raised by this invention measured the light transmittance of the stoichiometry presentation LT crystal of 0.495-0.50 with the spectrophotometer with high sensitivity from ultraviolet in the light region. As shown in drawing 1, It turned out that the fundamental absorption end of a stoichiometry presentation LT monocrystal has a molar fraction of conventional $\text{Li}_2\text{O}/(\text{Ta}_2\text{O}_5+\text{Li}_2\text{O})$ in the short wavelength side from 280 nm of the fundamental absorption end of the KONGURUENTO presentation LT monocrystal of 0.495-0.50. It turned out that a stoichiometry presentation LT monocrystal shows high transmissivity compared with the conventional KONGURUENTO presentation LT monocrystal ranging from ultraviolet [to a blue visible region], and it excels in transparency more especially in the ultraviolet radiation region. Next, when optical dispersion inside a sample is observed with a laser tomography device, with a stoichiometry presentation LT monocrystal, light scattering is decreasing compared with the conventional KONGURUENTO presentation LT monocrystal, and it is thought that it originates in crystal completeness of this having improved.

[0016]The photorefractive characteristic was evaluated from the diffraction efficiency in a 2 light-wave mixing experiment of the stoichiometry presentation LT crystal raised by this invention. Two coherent light waves called pump light and probe light, respectively were made to cross within the LT monocrystal which is an optical induction refractivity crystal, and two or more interference fringes were made to form in a 2 light-wave mixing experiment. Although the space electric field corresponding to a spatial intensity change of this interference fringe is formed and a refractive index grating is formed during a crystal as that result, since it is in phase, the probe transmitted light which passed the optical induction refractivity crystal since the phase of a refractive index grating was changing only $\pi/2$ to an interference fringe receives diffraction of light intensity, and since the pump transmitted light serves as an opposite phase, it receives attenuation of light intensity. As a result, the energy from the pump light by 2 wave mixing to probe light moved, the optical diffraction of probe light was observed, and diffraction efficiency was searched for from the ratio of the probe light intensity before and after 2 wave mixing. Here, the green light with a wavelength of 532 nm and the ultraviolet argon laser radiation with a wavelength of 363.8 nm which are the two-times waves of Nd:YAG laser were used as pump light and a probe light. In the experiment, the beam diameter set constant the light intensity ratio of 1 mm, pump light, and probe light by 100:1, respectively. The intersecting angles of two waves at this time were about 16 degrees.

[0017]An example of the experimental result which compared the diffraction efficiency and response time in a 2 light-wave mixing experiment in the wavelength of 532 nm and 363.8 nm about the additive-free stoichiometry presentation LT monocrystal and the additive-free KONGURUENTO presentation LT crystal was shown in a part of table 1. With the KONGURUENTO presentation LT monocrystal, optical diffraction cannot be seen to both a green laser beam with a wavelength of 532 nm and ultraviolet argon laser radiation with a wavelength of 363.8 nm, but it means that a photorefractive effect is not obtained at all by the used laser beam intensity. On the other hand, in the stoichiometry presentation LT monocrystal, diffraction of the pump light by a photorefractive effect was observed to both green light with a wavelength of 532 nm and ultraviolet radiation with a wavelength of 363.8 nm. It was shown clearly for the first time from ultraviolet especially from these results that it had the characteristic in which the stoichiometry presentation LT monocrystal by this invention was excellent as a photorefractive material in the

short wavelength region of blue visible light.

[0018](Example 3) The precursor powder end of commercial high grade Li_2CO_3 and Ta_2O_5 (respectively 99.99% of purity) was prepared, and the raw material which added iron oxide and oxidation rhodium in 5-500 ppm to this was also prepared. In the method described in Example 1, and the similar training way, the iron colored brown without a crack at about 30-mm about 40 mm in length in diameter or LT crystalline of the stoichiometry presentation of rhodium addition was obtained to Y axial orientation. The size created Y cut sample which are thickness after forming the obtained crystal into a single domain, and is 2 mm in 10mmx10mm. The light transmittance of the sample was measured with the spectrophotometer with high sensitivity from ultraviolet in the light region. With the LT monocrystal which added iron or rhodium, although absorption increased from ultraviolet in the light range and it was dependent also on the heat treatment conditions of a crystal, by the addition crystal, the optical absorption coefficient was seen become larger than 1 in the field whose wavelength is 300-550 nm. The photorefractive characteristic was evaluated from the diffraction efficiency in a 2 light-wave mixing experiment of the above-mentioned LT crystal. As laser, green light with a wavelength of 532 nm and ultraviolet argon laser radiation with a wavelength of 363.8 nm were used. Table 1 shows an example as a result of the diffraction efficiency and speed of response which were obtained in the 2 light-wave mixing experiment about the added stoichiometry presentation LT monocrystal as compared with the result of various other presentation crystals. It turned out that diffraction efficiency and speed of response of the stoichiometry presentation LT monocrystal which added iron and rhodium all improve compared with an additive-free stoichiometry presentation LT monocrystal. Compared with the crystal which added the impurity as a KONGURUENTO presentation with same stoichiometry presentation LT monocrystal that added iron and rhodium, improvement in large diffraction efficiency and speed of response was found. The diffraction efficiency of various LT monocrystals and the comparison of response time by 2 wave mixing are summarized in Table 1, and are shown.

[0019]

[Table 1]

[0020](Example 4) The optical laser device which uses the laser beam of ultraviolet and visible light next, and writes in a three-dimensional hologram in a single crystal was made as an experiment. The composition schematic illustration of a device is shown in drawing 2. This device is a volume type hologram memory device by the angle multiplex mode using a stoichiometry presentation LT monocrystal with high hologram diffraction efficiency of this invention. Digital picture input data is developed as a figure on the spatial-light-modulation machine 12. Next, this was read by the laser beam and it was considered as the object wave 11 of the hologram. The reference wave 18 was entered into this almost right-angled, and the interference fringe was written in into LT monocrystal 14 which is a record medium. Here, the LT crystal 14 has been arranged so that the c axis of a crystal may make it go in the direction of an interference fringe direct, and it was carried on the stage 16 with possible making it rotate with high precision. A crystal size is 1x1x1-cm³. Changing a crystal little by little, the selectivity of black diffraction was used and multiplex recording of the data of about 100 sheets was carried out. The reference wave 18 was reproduced and these data was changed into the electrical signal with the two-dimensional photodetector 17. The hologram which could write in the diffraction grating that high diffraction efficiency is expected since the feature of hologram recording here is a phase type hologram from which a refractive index changes, and only by not needing a development but irradiating with an interference fringe, and was written in further once [this] is being able to hold for a long time. Although it depended for the retention time of the hologram on environmental conditions, such as temperature, it turned out that the LT monocrystal of a stoichiometry presentation serves as a recorder outstanding from the ability of data to be further held [to the former] for several months or more by a long time rather than usually used LN single crystal.

[0021](Example 5) Next the stoichiometry presentation LT monocrystal was used and it experimented in the phase conjugate mirror of ultraviolet radiation with a wavelength of 363.8 nm of water-cooled continuous-oscillation Ar gas laser. A schematic illustration is shown in drawing 3 outside an experiment. This device is a

self-pump type phase conjugate mirror device using the single crystal which has a big photorefractive effect of this invention. After passing the inputted image film 2 for the laser beam 1 which polarized horizontally and passing the ground glass board which gives phase distortion, the LT monocrystal of this invention is entered. If the phase conjugation light generated from the crystal is separated by the beam splitter 3 and the observed face 5 is put on a distance equal to the distance to the inputted image film 2, the picture thoroughly compensated for the phase distortion 6 by the phase conjugate mirror will be observed. Thus, according to this invention, realization of the phase conjugate mirror to short wavelength, such as ultraviolet radiation which was not made in a photorefractive crystal besides the former, is possible.

[0022](Example 6) It used for the substrate of the SHG element which makes a fundamental wave emitted light from a laser light source for the stoichiometry presentation LT monocrystal obtained by this invention next, and generates a second harmonic by passage to a nonlinear optical crystal, and the SHG element which forms and carries out false phase matching of the polarization inversion lattice was made as an experiment. The semiconductor laser with a wavelength of 684 nm was entered into the end face of the LT monocrystal by lens combination. The place which set the polarization inversion cycle of the substrate to about 1.7 mm, and generated ultraviolet SH light with a wavelength [by the primary false phase matching] of 342 nm, Since the stoichiometry presentation lithium tantalate single crystal which was excellent in the light transmission characteristic in a light region from ultraviolet was used for the substrate, the SHG element with high efficiency was obtained compared with the former.

[0023]

[Effect of the Invention]As stated in detail above, according to this invention, when the molar fraction of $\text{Li}_2\text{O}/(\text{Ta}_2\text{O}_5+\text{Li}_2\text{O})$ controls the presentation of an LT monocrystal to the stoichiometry presentation of 0.495-0.50, are homogeneous and quality also in crystal, The LT monocrystal in which diffraction efficiency high the penetration characteristic in an ultraviolet radiation region and sufficient to be required with a laser device is acquired especially is obtained. By using this characteristic, a storage capacity is able to provide the phase conjugate mirror laser device of a visible region greatly using a stoichiometry presentation LT monocrystal from a three-dimensional hologram optical recording device with long retention time, or ultraviolet. The stoichiometry presentation LT monocrystal which controlled the photorefractive characteristic may be widely utilized for an optical applied technology from these things.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1]The light transmittance characteristic to a stoichiometry presentation and the wavelength of a KONGURUENTO presentation LT monocrystal.

[Drawing 2]The outline lineblock diagram of the optical laser device which writes in a three-dimensional hologram in a single crystal.

[Drawing 3]It is a schematic diagram of the phase conjugate mirror laser device using an LT monocrystal.

[Table 4] Diffraction efficiency of the various LT monocrystals for which it asked by 2 wave mixing, and comparison of response time.

[Description of Notations]

1 A laser beam and 3 [A lens, 14 LN single crystal, and 15 / A lens and 17 / A

JP-A-H11-35393

two-dimensional photodetector, 18 reference waves] A beam splitter, 4 LT
monocrystals, and 5 An observed face, a 7 crystal C axis, and 12 A
spatial-light-modulation machine and 13

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any
damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect
the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

[Drawing 1]

[Drawing 2]

[Drawing 3]

[Translation done.]